EXERCICE 1

Calculer le coefficient d'activité de l'ion chlorure dans $MgCl_2$ 10^{-3} mole/L et dans $LaCl_3$ de même concentration. Que pouvez-vous en conclure ?

Par définition, $\log \gamma_i = -0{,}5\, z^2_i \sqrt{I}$ (Equation de DEBYE HUCKEL)

- z_i = Charge de l'ion
- **I** = Force ionique représente l'interaction entre les ions = $\frac{1}{2} \sum_{i=1} z^2_i \times C_i$
- C_i = Concentration

Pour $MgCl_2$

	$MgCl_2$	⇌	Mg^{2+}	+	$2Cl^-$	
T = 0 :	1×10^{-3}					v = 1 litre
T = Final :			1×10^{-3}		2×10^{-3}	

$\log \gamma_{(Cl-)} = -0{,}5 \times (-1)^2 \sqrt{I}$

$I = \frac{1}{2} \times [z^2_{(Cl-)} \times C_{(Cl-)} + z^2_{(Mg2+)} \times C_{(Mg2+)}] = \frac{1}{2} \times [(-1)^2 \times 2 \times 10^{-3} + 2^2 \times 1 \times 10^{-3}]$

$I = 3 \times 10^{-3}$ mole/l

$\log \gamma_{(Cl-)} = -0{,}5 \times (-1)^2 \times \sqrt{3 \times 10^{-3}} \approx -0{,}02739$ soit **$\gamma(Cl^-) \approx 0{,}9389$**

Pour $LaCl_3$

	$LaCl_3$	⇌	La^{3+}	+	$3Cl^-$	
T = 0 :	1×10^{-3}					v = 1 litre
T = Final :			1×10^{-3}		3×10^{-3}	

$\log \gamma_{(Cl-)} = -0{,}5 \times (-1)^2 \sqrt{I}$

$I = \frac{1}{2} \times [z^2_{(Cl-)} \times C_{(Cl-)} + z^2_{(La3+)} \times C_{(La3+)}] = \frac{1}{2} \times [(-1)^2 \times 3 \times 10^{-3} + 3^2 \times 1 \times 10^{-3}]$

$I = 6 \times 10^{-3}$ mole/l

$\log \gamma_{(Cl-)} = -0{,}5 \times (-1)^2 \times \sqrt{6 \times 10^{-3}} \approx -0{,}03873$ soit **$\gamma(Cl^-) \approx 0{,}9147$**

Pour un ion déterminé, le coefficient d'activité **varie**. Il dépend de la force ionique de la solution.

EXERCICE 2

Etablir la relation liant le coefficient moyen d'activité à la force ionique.

Dans le cas simple, $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$

On définit le coefficient d'activité moyen $\gamma_\pm$ par la relation : $\gamma^2_\pm = \gamma_+ \times \gamma_-$

Dans le cas général, $A_m^{z+} B_n^{z-} \rightleftharpoons mA^{z+} + nB^{z-}$

Le coefficient d'activité moyen $\gamma_\pm$ est donné par : $\gamma_\pm^p = \gamma_+^m \times \gamma_-^n$ avec $p = m + n$

Ainsi : $\log \gamma_\pm^p = \log(\gamma_+^m \times \gamma_-^n) = m\log\gamma_+ + n\log \gamma_- = [-0{,}5mz^2_+\sqrt{I}] + [-0{,}5n\, z^2_-\sqrt{I}]$

$= -0{,}5\sqrt{I}(mz^2_+ + n\, z^2_-)$ Or $mz_+ = nz_-$ due à la neutralité de la molécule.

$p\log \gamma_\pm = -0{,}5\sqrt{I}\,(mz_+ z_- + nz_+ z_-) = -0{,}5\, z_+ z_-\sqrt{I}\,(m + n)$

$p\log \gamma_\pm = -0{,}5\, z_+ z_-\sqrt{I} \times p$ soit donc $\mathbf{\log \gamma_\pm = -0{,}5\, z_+ z_-\sqrt{I}}$

D'un point de vue théorique, on calcule γ_+ et γ_-. D'un point de vue expérimental, on détermine le coefficient d'activité moyen $\gamma_\pm$.

EXERCICE 3

Calculer la conductivité spécifique de l'eau pure. Une mesure réalisée sur l'eau du robinet donne 6 x 10^{-6} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$. Justifier l'écart avec la valeur théorique.

Données ($\Omega^{-1}.cm^2$.mole d'eq^{-1}) : $\Lambda°(H_3O^+) = 350$ $\Lambda°(OH^-) = 200$

On pourra confondre conductivités équivalente Λ et équivalente limite $\Lambda°$.

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

χ_s (Conductivité spécifique) = $\chi_{H3O+} + \chi_{OH-}$

Or $\mathbf{\chi_i = 10^{-3} \times \Lambda_i \times C_{eq}(i)}$ et $\mathbf{C_{eq}(i) = p \times C(i)}$

$= 10^{-3} \times \Lambda(H_3O^+) \times C_{eq}(H_3O^+) + 10^{-3} \times \Lambda(OH^-) \times C_{eq}(OH^-)$

On peut confondre Λ et $\Lambda°$, d'où :

$$\chi_s = 10^{-3} \times \Lambda°(H_3O^+) \times C_{eq}(H_3O^+) + 10^{-3} \times \Lambda°(OH^-) \times C_{eq}(OH^-)$$

L'eau pure est neutre, donc pH = 7, soit $C_{eq}(H_3O^+) = C_{eq}(OH^-) = 10^{-7}$ mole/l

$\chi_s = 10^{-3} \times 10^{-7} \times [350 + 200]$

$\chi_s = \mathbf{5{,}5} \times \mathbf{10^{-8}}$ $\Omega^{-1}.cm^2$.mole d'eq^{-1}

Or $\chi_{(robinet)} = 6 \times 10^{-6}$ $\Omega^{-1}.cm^2$.mole d'eq^{-1}

Ceci s'explique par le fait que l'eau du robinet contient d'autres ions plus ou moins dangereux tels que : Cl^- ; F^- ; CO_3^{2-} ; Fe^{2+} ; Pb^{2+} etc.

EXERCICE 4

La résistance d'une solution de 100 ml de $ZnCl_2$ avec R = 300 Ω.

1- Calculer cette concentration C_0.

($\Omega^{-1}.cm^2.mole\ d'eq^{-1}$) : $\Lambda°(Zn^{2+}) = 56$; $\Lambda°(Cl^-) = 76$; $\Lambda°(SO_4^{2-}) = 81$; $k = 1\ cm^{-1}$

On pourra confondre Λ et Λ°.

R = $\frac{k}{\chi}$ avec χ = conductivité spécifique ; *k* = constante de la cellule

$$ZnCl_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2Cl^-$$

	$ZnCl_2$	Zn^{2+}	$2Cl^-$
T = 0 :	C_0		
T Final :		C_0	$2C_0$

$\chi_s = \chi_{(Zn2+)} + \chi_{(Cl-)} = 10^{-3} \times \Lambda_{(Zn2+)} \times C_{eq\ (Zn2+)} + 10^{-3} \times \Lambda_{(Cl-)} \times C_{eq(Cl-)}$

$C_{eq\ (Zn2+)} = 2C_{(Zn2+)} = 2C_0$ et $C_{eq(Cl-)} = C_{(Cl-)} = 2C_0$

Ainsi $\chi_s = 10^{-3} \times [\Lambda°_{(Zn2+)} \times 2C_0 + \Lambda°_{(Cl-)} \times 2C_0]$; $\chi_s = \frac{k}{\chi} = \frac{1}{300} = 10^{-3} \times 2C_0 \times [56 + 76]$

$C_0 = \frac{1}{300 \times 2 \times 132 \times 10^{-3}} \approx$ **$1{,}3 \times 10^{-2}$ mole/l**

On ajoute 100 ml de sulfate de zinc de concentration 5×10^{-2} mol/L

2- Calculer la nouvelle conductivité spécifique de la solution.

$\chi_s = \chi_{(Zn2+)} + \chi_{(Cl-)} + \chi_{(SO42-)} = 10^{-3} [\Lambda_{(Zn2+)} \times C_{eq\ (Zn2+)} + \Lambda_{(Cl-)} \times C_{eq\ (Cl-)} + \Lambda_{(SO42-)} \times C_{eq\ (SO42-)}]$

$= 10^{-3} [\Lambda°_{(Zn2+)} \times 2C_{(Zn2+)} + \Lambda°_{(Cl-)} \times 2C_0 + \Lambda°_{(SO42-)} \times 2C_{(SO42-)}]$

$$ZnCl_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2Cl^-$$

	$ZnCl_2$	Zn^{2+}	$2Cl^-$
T = 0 :	n_0		
T Final :		$n_0 + n_1$	$2n_0$

$$ZnSO_4 \rightleftharpoons Zn^{2+} + SO_4^{2-}$$

	$ZnSO_4$	Zn^{2+}	SO_4^{2-}
T = 0 :	n_1		
T Final :		$n_0 + n_1$	n_1

- 100 ml $ZnCl_2$, $1{,}3 \times 10^{-2}$ mole/L ⇔ $n_0 = 1{,}3 \times 10^{-3}$
- 100 ml $ZnSO_4$, 5×10^{-2} mole/L ⇔ $n_1 = 5 \times 10^{-3}$

$C_{(Zn2+)} = \frac{n_0 + n_1}{V_T} = \frac{1{,}3 \times 10^{-3} + 5 \times 10^{-3}}{200 \times 10^{-3}} = 3{,}15 \times 10^{-2}$ mole/l

$C_{(Cl-)} = \frac{2n_0}{V_T} = \frac{2 \times 1{,}3 \times 10^{-3}}{200 \times 10^{-3}} = 1{,}3 \times 10^{-2}$ mole/l

$C_{(SO42-)} = \frac{n_1}{V_T} = \frac{5 \times 10^{-3}}{200 \times 10^{-3}} = 2{,}5 \times 10^{-2}$ mole/l

$\chi_s = 10^{-3} [56 \times 2 \times 3{,}15 \times 10^{-2} + 76 \times 1{,}3 \times 10^{-2} + 81 \times 2 \times 2{,}5 \times 10^{-2}] \approx$ **$8{,}57 \times 10^{-3}$**

Or $\chi_s = \frac{1}{300} \approx$ **$3{,}33 \times 10^{-3}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$**. On constate donc que χ_s augmente avec **l'ajout** d'ions supplémentaires provenant de la dissociation de $ZnSO_4$.

EXERCICE 5

Un électrolyte fort a une conductivité équivalente de 140 $\Omega^{-1}.cm^2.mole\ d'eq^{-1}$ pour une concentration de 2 x 10^{-4} mole d'eq/l.
La solution saturée correspond à une concentration de 3,3 x 10^{-4} mole d'eq/l et à une conductivité équivalente de 144,74 $\Omega^{-1}.cm^2.mole\ d'eq^{-1}$
*1- Déterminer **la conductivité limite** de cet électrolyte.*

D'après la loi de **KOHLRAUSCH**, la conductivité équivalente s'écrit :
$\Lambda_{eq} = \Lambda°_{eq} - K\sqrt{C}$ (K = Constante de KOHLRAUSCH, empirique dépendant de l'électrolyte)

- La conductivité équivalente de l'électrolyte 1 s'écrit : $\Lambda_{eq1} = \Lambda°_{eq} - K\sqrt{C_1}$
- Celle de l'électrolyte 2 s'écrit : $\Lambda_{eq2} = \Lambda°_{eq} - K\sqrt{C_2}$
- $\Lambda°_{eq}$ et K restent inchangés (il s'agit du même électrolyte à différentes concentrations)

$$\begin{cases} \Lambda_{eq1} = \Lambda°_{eq} - K\sqrt{C_1} \\ \Lambda_{eq2} = \Lambda°_{eq} - K\sqrt{C_2} \end{cases}$$

En exprimant : $K = \frac{\Lambda°_{eq} - \Lambda_{eq2}}{\sqrt{C_2}}$, on peut écrire : $\Lambda_{eq1} = \Lambda°_{eq} - (\frac{\Lambda°_{eq} - \Lambda_{eq2}}{\sqrt{C_2}}) \times \sqrt{C_1}$

$\Leftrightarrow \Lambda_{eq1} \times \sqrt{C_2} = \Lambda°_{eq} (\sqrt{C_2} - \sqrt{C_1}) + \Lambda_{eq2} \times \sqrt{C_1}$

$$\Leftrightarrow \Lambda°_{eq} = \frac{\Lambda°_{eq1} \times \sqrt{C_2} - \Lambda_{eq2} \times \sqrt{C_1}}{\sqrt{C_2} - \sqrt{C_1}} = \frac{140 \times \sqrt{3,3 \times 10^{-4}} - 144,74 \times \sqrt{2 \times 10^{-4}}}{\sqrt{3,3 \times 10^{-4}} - \sqrt{2 \times 10^{-4}}}$$

$\Leftrightarrow \Lambda°_{eq} \approx$ **124,6** $\Omega^{-1}.cm^2$. mole d'eq^{-1}.

2- Expliquer s'il s'agit d'un acide, d'une base ou un sel.

- Si c'est un **acide fort**, $\Lambda°_{AH} = \Lambda°_{H+} + \Lambda°_{A-} \Leftrightarrow \Lambda°_{AH} = 350 + \Lambda°_{A-}$

Donc, un acide est fort si $\Lambda°_{AH} > 350$.

- Si c'est **une base forte**, $\Lambda°_{BOH} = \Lambda°_{B+} + \Lambda°_{OH-} \Leftrightarrow \Lambda°_{BOH} = \Lambda°_{B+} + 200$

Donc, une base est forte si $\Lambda°_{BOH} > 200$.

Or, nous avons trouvé $\Lambda°_{eq} \approx 124,6\ \Omega^{-1}.cm^2$. mole d'eq^{-1}. Il s'agit donc **d'un sel**.
En lisant le tableau de variation des conductivités équivalentes, on peut opter pour quelques électrolytes tels que :

- NaCl : $\Lambda°_{Na+} + \Lambda°_{Cl-} = 50,12 + 76,39 = 126,51$
- NH_4F : $\Lambda°_{NH4^+} + \Lambda°_{F^-} = 73,4 + 55,4 = 128,8$

Pour identifier un électrolyte, il faut généralement combiner plusieurs méthodes physico-chimiques.

EXERCICE 6

1- ***Ecrire l'équation de la réaction associée à ce dosage.***

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$$

2- ***L'eau pure conduit-elle du courant ? Justifier.***

La conductivité de l'eau s'écrit : $\chi_S = \Lambda°_{(H+)} \times C_{eq(H+)} + \Lambda°_{(OH-)} \times C_{eq(OH-)}$

L'eau pure est neutre, pH = 7, soit : $C_{eq(H+)} = C_{eq(OH-)} = 10^{-7}$ mole/l

$$\chi_{eau\ pure} = 10^{-3} \times 10^{-7} \times [35 + 20] = \mathbf{5{,}5 \times 10^{-10}}\ \Omega^{-1}.m^2.$$

L'eau conduit très peu le courant.

3- ***Calculer la conductivité d'une solution de NaCl de concentration C = 0,100 mol/l après avoir donné l'expression littérale correspondante.***

$$\chi_S = \Lambda°_{(H+)} \times C_{(H+)} + \Lambda°_{(OH-)} \times C_{(OH-)} + \Lambda°_{(Na+)} \times C_{(Na+)} + \Lambda°_{(Cl-)} \times C_{(Cl-)}$$

$$\chi_S = 5{,}5 \times 10^{-10} + 5{,}01 \times 10^{-3} \times 0{,}1 + 7{,}63 \times 10^{-3} \times 0{,}1 = \mathbf{1{,}26 \times 10^{-3}}\ \Omega^{-1}.m^2$$

4- ***Faire un bilan des espèces présentes avant l'équivalence. En déduire l'expression de la conductivité de la solution en fonction des conductivités molaires ioniques et des concentrations des espèces chimiques présentes.***

Avant l'équivalence, les ions présents sont : Na^+ ; Cl^- ; H^+ ; OH^- et NO_3^-.

$$\chi_S = \Lambda°_{(H+)} \times C_{(H+)} + \Lambda°_{(OH-)} \times C_{(OH-)} + \Lambda°_{(Na+)} \times C_{(Na+)} + \Lambda°_{(Cl-)} \times C_{(Cl-)} + \Lambda°_{(NO3-)} \times C_{(NO3-)}$$

5- ***Faire un bilan des espèces présentes après l'équivalence. En déduire l'expression de la conductivité de la solution en fonction des conductivités molaires ioniques et des concentrations des espèces chimiques présentes. Le suivi conductimétrique du dosage de 10 ml de la phase aqueuse, à laquelle on a ajouté 200 ml d'eau distillée, par une solution de nitrate d'argent de concentration 10^{-2} mol/l est reporté ci-dessous.***

Après l'équivalence, les ions présents sont : Na^+ ; Ag^+ ; H^+ ; OH^- et NO_3^-.

$$\chi_S = \Lambda°_{(H+)}C_{(H+)} + \Lambda°_{(OH-)}C_{(OH-)} + \Lambda°_{(Na+)}C_{(Na+)} + \Lambda°_{(Ag+)}C_{(Ag+)} + \Lambda°_{(NO3-)}C_{(NO3-)}$$

- Tout au long du dosage, les concentrations en Na^+ ; H_3O^+ et OH^- restent <u>constantes</u>.
- **Avant l'équivalence**, la variation de conductivité est donc due à la **disparition** des ions chlorure **remplacés** par des ions nitrates.
  Or $10^3\Lambda°_{(NO3-)} = 7{,}14 < 10^3\Lambda°_{(Cl-)} = 7{,}63$.
  Donc la conductivité **diminue** lentement jusqu'au **point équivalent**.
  - **Après l'équivalence**, on **rajoute** des ions Ag^+ et NO_3^-. La conductivité remonte rapidement.

6- ***A partir du graphe suivant, sachant que les deux portions de courbe ont un point commun pour V = 16,5 ml, déterminer la concentration molaire des ions chlorure dans la phase aqueuse de la lotion étudiée.***

A l'équivalence, $C_{(Cl-)} \times V_{(Cl-)} = C_{(Ag+)} \times V_{(Ag+)}$

$$C_{(Cl-)} = \frac{1 \times 10^{-2} \times 16{,}5}{10} = \mathbf{1{,}65 \times 10^{-2}\ mol/l}.$$

EXERCICE 7

1- Etudier la conductivité spécifique χ de la solution lors de ce dosage

Réaction de dosage de HCl par NaOH

$H^+ \quad Cl^- + Na^+ \quad OH^- \longrightarrow H_2O + Na^+ \quad Cl^-$

	H^+	Cl^-	Na^+	OH^-	Na^+	Cl^-
T = 0 :	n_0	n_0				
T < T_{eq} :	$(n_0 - n)$	n_0	n		n	n_0
T = T_{eq} :	ε	n_0	n_0	ε	n_0	n_0
T > T_{eq} :		n_0	n	$(n - n_0)$	n	n_0

- **A l'instant initial**, $\chi_s = \chi_{(H+)} + \chi_{(Cl-)} = 10^{-3} \times (\Lambda°_{(H+)}C_{(H+)} + \Lambda°_{(Cl-)}C_{(Cl-)})$

$$\chi_s = 10^{-3} \times (350 \times 10^{-2} + 76 \times 10^{-2}) = \mathbf{4,26 \times 10^{-3}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}}$$

- **A T < T_{eq}** : Les ions présents sont : **H^+** ; **Cl^-** et **Na^+**.

Après l'état initial, il y a eu ***substitution*** de n moles de H^+ par n moles de Na^+. Or $\Lambda°_{(Na+)} = 50 < \Lambda°_{(H+)} = 350$ donc χ_s **diminuera** jusqu'au point d'équivalence.

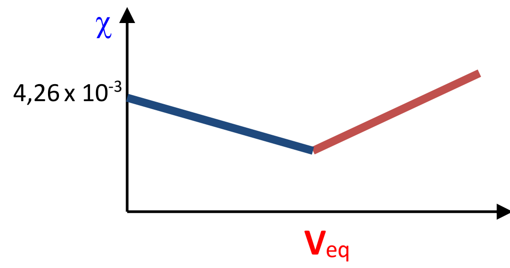
- **A l'équivalence**, $N_{(HCl)}V_{(HCl)} = N_{(NaOH)}V_{(NaOH)}$

$$V_{(NaOH)} = \frac{10^{-2} \times 100 \times 10^{-3}}{0,2} = \mathbf{5 \times 10^{-3}\ l.}$$

- **A T > T_{eq}** : Les ions présents sont : **OH^-** ; **Cl^-** et **Na^+**.

Après l'équivalence, il y a eu **ajout** de $(n - n_0)$ moles de Na^+ et $(n - n_0)$ moles de OH^-. La solution est donc plus chargée, χ_s **augmentera.**

2- Tracer le graphe χ = f(V_b volume ajouté)



3- Calculer les pentes des demi-droites en fonction de α = V_b/100 (V_b volume ajouté)

Avant l'équivalence, les ions présents sont : **Na^+** ; **Cl^-** et **H^+**.

$$\chi_s = 10^{-3}[\Lambda_{(H+)}C_{(H+)} + \Lambda_{(Na+)}C_{(Na+)} + \Lambda_{(Cl-)}C_{(Cl-)}]$$

$$C_{(Cl-)} = \frac{n_{(Cl-)}}{V_T} = \frac{C_{HCl}V_{HCl}}{V_{HCl} + V_b}$$ *(le volume V_b ajouté est négligeable)*

$$= \frac{C_{HCl}\,V_{HCl}}{V_{HCl}} = \mathbf{10^{-2}\ mole/l.}$$

$$C_{(Na+)} = \frac{C_{NaOH}V_b}{V_{HCl} + V_b} = \frac{C_{NaOH}V_b}{V_{HCl}} = \frac{0,2 \times V_b}{100 \times 10^{-3}} = \mathbf{200\ \alpha}.$$

$$C_{(H+)} = \frac{n_{H+} - n_{OH-}}{V_T} = \frac{C_{HCl}V_{HCl} - C_{OH-}V_b}{V_{HCl}} = \mathbf{10^{-2} - 200\ \alpha}.$$

$$\chi_s = 10^{-3} \times [350 \times (10^{-2} - 200\ \alpha) + 50 \times 200\ \alpha + 76 \times 10^{-2}]$$

$\chi_s = 4,26 \times 10^{-3} - 60\alpha$

$= \mathbf{4,26 \times 10^{-3} - 0,6V_b}$ (La pente est bien ***négative*** ; cf Q1)

Après l'équivalence, les ions présents sont : **Na^+** ; **Cl^-** et **OH^-**.

$$\chi_s = 10^{-3} \times [\Lambda_{(OH-)}C_{(OH-)} + \Lambda_{(Na+)}C_{(Na+)} + \Lambda_{(Cl-)}C_{(Cl-)}]$$

$$C_{(Cl-)} = \frac{C_{HCl}V_{HCl}}{V_{HCl}} = 10^{-2} \text{ mole/l.}$$

$$C_{(Na+)} = \frac{C_{NaOH}V_b}{V_{HCl} + V_b} = \frac{C_{NaOH}V_b}{V_{HCl}} = \frac{0,2 \times V_b}{100 \times 10^{-3}} = \mathbf{200\ \alpha}.$$

$$C_{(OH-)} = \frac{n_{OH-} - n_{H+}}{V_T} = \frac{C_{OH-}V_b - C_{HCl}V_{HCl}}{V_{HCl}} = \mathbf{200\ \alpha - 10^{-2}}.$$

$$\chi_s = 10^{-3} \times [200 \times (200\ \alpha - 10^{-2}) + 50 \times 200\ \alpha + 76 \times 10^{-2}]$$

$\chi_s = -1,24 \times 10^{-3} + 50\alpha = \mathbf{-1,24 \times 10^{-3} + 0,5V_b}$ (La pente est bien ***positive*** ; cf Q1).

4- Etudier la conductivité spécifique χ de la solution si HCl est remplacé par CH_3CO_2H.

Réaction de dosage de CH_3CO_2H par NaOH

NaOH réagit sur la forme non dissociée, à savoir :

	CH_3CO_2H	+ Na^+, OH^-	⟹ $CH_3CO_2^-, Na^+$	+ H_2O
T = 0 :	n_0			
$T < T_{eq}$:	$n_0 - n$	n	n	n
$T = T_{eq}$:	ε	n_0	n_0	n_0
$T > T_{eq}$:	ε	n, $(n - n_0)$	n_0	n

- A l'instant initial, CH_3CO_2H est un acide faible de $pK_a(CH_3CO_2H/ CH_3CO_2^-) = 4,8$

Par conséquent, il se dissocie partiellement.

$$\mathbf{CH_3CO_2H + H_2O \Longrightarrow CH_3CO_2^- + H_3O^+}$$

$$\chi_s = 10^{-3} \times [\Lambda_{(CH3CO2-)} \times C_{(CH3CO2-)} + \Lambda_{(H3O+)} \times C_{(H3O+)}]$$

Or, $C_{(CH3CO2-)} = C_{(H3O+)}$ soit $\chi_s = 10^{-3} \times C_{(H3O+)} \times [\Lambda°_{(CH3CO2-)} + \Lambda°_{(H3O+)}]$

Calcul de $C_{(H3O+)}$: CH_3CO_2H est un acide faible avec $\frac{K_a}{C} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-2}} = 10^{-2,8} < 10^{-2}$

$$pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log C = \frac{1}{2} \times 4,8 - \frac{1}{2} \times \log 10^{-2} = 3,4 \text{ soit } -\log C_{(H3O+)} = 10^{-3,4}$$

$C_{(H3O+)} = 2,5 \times 10^{-4}$ mole/l

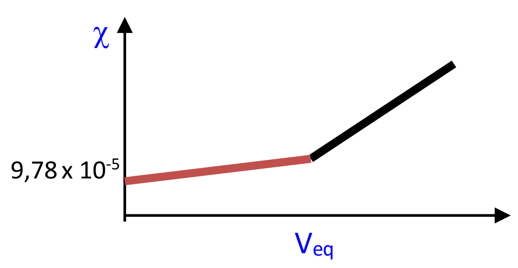
$$\chi_s = 10^{-3} \times 2,5 \times 10^{-4} \times [41 + 350] = \mathbf{9,78 \times 10^{-5}}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$$

- **A T < T_{eq}** : Les ions présents sont : Na^+ et $CH_3CO_2^-$.

Par rapport à l'état initial, il y a eu substitution de n moles de CH_3CO_2H (non chargé) par n moles de Na^+ et n moles de $CH_3CO_2^-$ donc χ_s augmentera jusqu'au point d'équivalence.

- **A T > T_{eq}** : Les ions présents sont : Na^+, $CH_3CO_2^-$ et OH^-.

Par rapport à l'équivalence, il y a eu ajout de (n - n_0) moles de Na^+ et (n - n_0) moles de OH^- donc χ_s continuera d'augmenter.



5- *Conclusion*

*On constate que **contrairement** aux dosages acido-basique et oxydo-réducteur (Cours vu en S2), lorsque l'on **substitue** un acide fort par un acide faible, le sens de la courbe du dosage varie **avant l'équivalence :***

Pente positive pour un acide faible et négative pour un acide fort.

EXERCICE 8

Dosage de $AgNO_3$ par KCl

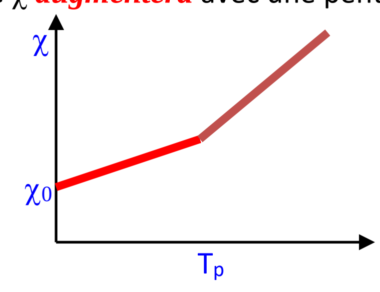
	Ag^+	NO_3^-	+ K^+, Cl^- ⟹	K^+,	NO_3^- + $AgCl_{(s)}$
T = 0 :	n_0	n_0			
T < T_p :	$n_0 - n$	n_0	n	n	n_0
T = T_p :	ε	n_0	n_0	n_0	n_0
T > T_p :		n_0	n, $(n - n_0)$	n	n_0

- **A l'instant initial**, $\chi_0 = \chi_{(Ag+)} + \chi_{(Cl-)}$
- **A T < T_p** : **Disparition** de n moles de Ag^+ **remplacées** par n moles de K^+.

Or $\Lambda°_{(Ag+)} = 62 < \Lambda°_{(K+)} = 73{,}5$ donc χ ***augmentera*** jusqu'à la précipitation.

- **A T = T_p**, $\chi_p = \chi_{(NO3-)} + \chi_{(K+)}$
- **A T > T_p** : Par rapport à la précipitation, **Ajout** de (n - n_0) moles de K^+ et de Cl^-.

Donc χ ***augmentera*** avec une pente différente.



Dosage de KCl par $AgNO_3$

$K^+, Cl^- + Ag^+, NO_3^- \rightleftharpoons K^+, NO_3^- + AgCl_{(s)}$

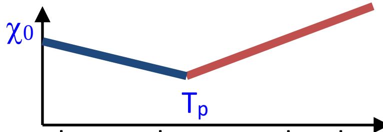
T = 0 :	n_0	n_0			
T < T_p :	n_0	n_0 - n	n	n_0	n
T = T_p :	n_0	ε	n_0	n_0	n_0
T > T_p :	n_0		(n - n_0), n	n_0	n

- A l'instant initial, $\chi_0 = \chi_{(K+)} + \chi_{(Cl-)}$
- A T < T_p : Disparition de n moles de Cl^- remplacées par n moles de NO_3^-.

Or $\Lambda°_{(K+)} = 73,5 > \Lambda°_{(NO3-)} = 71,5$ donc χ diminuera jusqu'à la précipitation.

- A T = T_p, $\chi_p = \chi_{(NO3-)} + \chi_{(K+)}$
- A T > T_p : Par rapport à la précipitation, Ajout de (n - n_0) moles de NO_3^- et de Ag^+.

Donc χ augmentera avec une pente différente.



Lorsque l'on change le sens du dosage conductimétrique, les branches ne sont pas forcément inversées (contrairement aux dosages acido-basique et oxydo-réducteur).

EXERCICE 9

Cette solution contient **H^+**, **Al^{3+}** et **X^-** car le sel est de la forme «AlX_3 ».

Cette solution est dosée par OH^- [Na^+ ne varie pas]

Pour écrire les réactions, les étudiants (au niveau de S4) doivent s'intéresser aux constantes données). Bien sur, la réaction de l'eau est évidente !

a) **$H^+ + OH^- \Rightarrow H_2O$**

b) **$Al^{3+} + 3OH^- \Rightarrow Al(OH)_3$** **K[$Al(OH)_3$]**

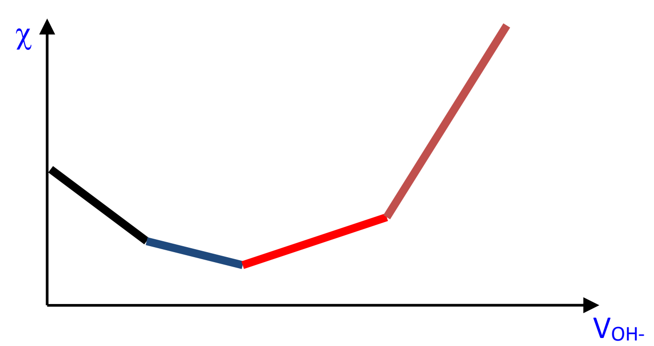
c) **$Al(OH)_3 + OH^- \Rightarrow AlO_2^- + 2H_2O$** **K[$AlO_2^-$]**

A l'étape 1 : Disparition de H^+ ⇒ **χ diminue**

A l'étape 2 : Disparition de Al^{3+} chargé, remplacé $Al(OH)_3$ par non chargé ⇒ **χ continue à diminuer.**

A l'étape 3 : Disparition de $Al(OH)_3$ non chargé, remplacé par AlO_2^- chargé ⇒ χ va augmenter.

A l'étape 4 : Après la disparition de $Al(OH)_3$, on continue à verser OH^- ⇒ **χ augmentera avec une pente différente.**



EXERCICE 10

Une électrode de 1ère espèce (ou de 1er ordre) est constitué d'un élément en contact avec une solution contenant un ion de cet élément.

Une électrode de 2ème espèce est constitué d'un métal recouvert d'un sel de ce métal et plongeant dans une solution contenant l'anion de ce sel.

- Pt, H^+/H_2 (ENH) est une électrode de 1ère espèce à gaz.

$$H^+ + 1e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 \qquad E_{(H+/H2)} = E^0_{(H^+/H2)} + 0{,}06\log\frac{a(H^+)}{P^{0,5}(H_2)}.$$

$E^0(H^+/H_2)$ = 0,00 V. Cette électrode est la référence internationale. Tous les potentiels donnés par NERNST sont référés à cette électrode.

- Pt, Cl_2/HCl est une électrode de 1ère espèce à gaz.

$$\frac{1}{2}Cl_2 + 1e^- \rightleftharpoons Cl^- \qquad E_{(Cl2/HCl)} = 1{,}36 + 0{,}06\log\frac{P^{0,5}(Cl_2)}{a(Cl^-)}.$$

- $CuSO_4/Cu \cong [Cu^{2+}/Cu]$ est une électrode de 1ère espèce.

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu \qquad E_{(Cu2+/Cu)} = 0{,}34 + 0{,}03\log a_{(Cu2+)}.$$

- Pt, Fe^{3+}/Fe^{2+} est une électrode rédox.

$$Fe^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E_{(Fe3+/Fe2+)} = 0{,}77 + 0{,}06\log\frac{a_{(Fe3+)}}{a_{(Fe2+)}}).$$

EXERCICE 11

$Hg/HgSO_4/K_2SO_4$ est une électrode de 2ème espèce.

$$Hg \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2e^- \qquad E_{(eq1)} = 0{,}85 + 0{,}03\log a_{(Hg^{2+})}$$

$$Hg^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons HgSO_4 \qquad K_s(Hg_2SO_4) = a_{(Hg2+)} \times a_{(SO4^{2-})}$$

$$Hg + SO_4^{2-} \rightleftharpoons HgSO_4 + 2e^- \qquad E_{(eq2)} = E^0_{(Hg/HgSO4)} + 0{,}03\log\frac{1}{a_{(SO4^{2-})}}$$

A l'équilibre, nous avons : $E_{(eq1)} = E_{(eq2)}$

$$0{,}85 + 0{,}03\log a_{(Hg^{2+})} = E^0_{(Hg/HgSO4)} + 0{,}03\log\frac{1}{a_{(SO4^{2-})}}$$

$$0{,}85 + 0{,}03\log\frac{K_s}{a_{(SO4^{2-})}} = E^0_{(Hg/HgSO4)} + 0{,}03\log\frac{1}{a_{(SO4^{2-})}}$$

$E^0_{(Hg/HgSO4)} = 0{,}85 + 0{,}03\log K_s$

$E^0_{(Hg/HgSO4)} = 0{,}85 + 0{,}03\log 10^{-6}$ = **0,67 V**

Ce potentiel normal n'est pas répertorié par NERNST car les valeurs affichées dans les tables ne concernent que les potentiels des électrodes de 1ère espèce.

EXERCICE 12

- Réaction d'oxydation à pH = 0, en milieu aéré :

$$2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4e^- + 4H^+ \qquad E_{Ox} = 1{,}23 + \frac{0{,}06}{4}\log P_{O2} \times a^4_{(H+)}$$

$\mathbf{E_{Ox}} = 1{,}23 + \frac{0{,}06}{4}\log P_{O2} - 0{,}06pH$ = **1,23 V** $[P_{O2} = 1$ atm et pH = 0]

- Réaction de réduction :

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \qquad E_{Red} = 0 + \frac{0{,}06}{2}\log\frac{a^2_{(H+)}}{P_{H2}}$$

$\mathbf{E_{Red}} = 0 - 0{,}06pH - 0{,}03\log P_{H2}$ = **0,00 V** $[P_{O2} = 1$ atm et pH = 0]

L'électrolyse de l'eau aura donc lieu si $\Delta V_{appliquée}$ > **1,23 V**.

EXERCICE 13

Déterminer le potentiel imposé pour électrolyser un mélange contenant une solution de $CuSO_4$ 0,01 M et de Ag_2SO_4 0,05 M sur des électrodes en platine. Le pH est nul.

$E°(Cu^{2+}/Cu) = 0,34$ V ; $E°(Ag^{+}/Ag) = 0,80$ V ; $E°(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) = 2,1$ V.

On réalise l'électrolyse sur platine (pH = 0) afin d'éviter la réaction du métal.
Le platine est un métal très résistant à l'oxydation.
Ainsi, on ne s'intéresse qu'à l'oxydation ou réduction des espèces en solution.

$$CuSO_4 \rightleftharpoons Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$
$$Ag_2SO_4 \rightleftharpoons 2Ag^{+} + SO_4^{2-}$$

- **2 réactions d'oxydation** :

  Réaction A : $2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4e^- + 4H^+$
  Réaction B : $2SO_4^{2-} \rightleftharpoons S_2O_8^{2-} + 2e^-$

  $E_A = 1,23 + \frac{0,06}{4}\log P_{O2} \times a^4_{(H+)} = \mathbf{1,23\ V}$

  $E_B = 2,1 + 0,03\log \frac{a_{(S2O8^{2-})}}{a^2_{(SO4^{2-})}} = \mathbf{2,1\ V}$ [a($S_2O_8^{2-}$) est inconnue]

- **3 réactions de réduction** :

  Réaction C : $H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2$
  Réaction D : $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$
  Réaction E : $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$

  $E_C = \mathbf{0,00\ V}$
  $E_D = 0,8 + 0,06\log a_{(Ag^+)} = 0,8 + 0,06\log 0,05 = \mathbf{0,72\ V}$
  $E_E = 0,34 + 0,03\log a_{(Cu^{2+})} = 0,34 + 0,03\log 0,01 = \mathbf{0,28\ V}$

- Quand **2 réactions d'oxydation** sont susceptibles d'avoir lieu, celle qui se déroulera en 1er est celle qui a **le potentiel le plus faible**.

- Quand **2 réactions de réduction** sont susceptibles d'avoir lieu, celle qui se déroulera en 1er est celle qui a **le potentiel le plus élevé**.

Ainsi, pour lancer l'électrolyse du mélange, le potentiel à appliquer sera :

$$\Delta V_{appliquée} > E_{(+)} - E_{(-)} = 1,23 - 0,72 = \mathbf{0,51\ V}.$$

EXERCICE 14

Le compartiment 1 est constitué d'un fil d'étain plongeant dans $SnCl_2$ 1 mole/l, le compartiment 2 est constitué d'un fil de zinc plongeant dans $ZnSO_4$ 1 mole/l.
Etudier la polarité des électrodes, le sens du courant et des réactions électrochimiques suivant la différence de potentiel imposée. $E°(Sn^{2+}/Sn) = -0,14$ V et $E°(Zn^{2+}/Zn) = -0,76$ V.

Les couples présents sont : **Sn^{2+}/Sn** et **Zn^{2+}/Zn**

$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$ soit $E_1 = E^0_1 + 0,03\log a_{(Sn2+)} = -0,14 + 0,03\log 1 = -0,14$ V
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$ soit $E_2 = E^0_2 + 0,03\log a_{(Zn2+)} = -0,76 + 0,03\log 1 = -0,76$ V

- Si la d.d.p. appliquée est nulle, la pile est alors caractérisée par une force électromotrice. Donc, le potentiel le plus élevé sera au sein de la cathode, siège de la réduction.

Ainsi $Sn^{2+} + 2e- \rightleftharpoons Sn$ au niveau de l'électrode +
Et $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e-$ au niveau de l'électrode –
La f.e.m. = $\mathbf{E_{(+)} - E_{(-)}} = -0,14 - (-0,76) = \mathbf{0,62\ V}$

La f.e.m. est toujours positive.

- **L'électrolyse** correspond à une **transformation forcée**. C'est un **générateur** branché aux bornes des électrodes qui **impose le sens du courant**. Le sens de migration des différentes entités composant la pile est alors **inversé**.

Il faut placer entre les électrodes un générateur avec une **d.d.p. > 0,62 V**

Dans ce cas, l'électrode dont le potentiel est le plus élevé sera l'anode où siège l'oxydation : Electrode **+**, $Sn \Leftrightarrow Sn^{2+} + 2e^-$
L'électrode dont le potentiel est le plus bas sera la cathode où se déroulera une réduction : Electrode **–**, $Zn^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Zn$

EXERCICE 15

Soit la pile Ni/$NiCl_2$ (0,1M) /AgCl $_{(s)}$/Ag

1- Déterminer la nature de chaque électrode.

Ni/$NiCl_2$ est une électrode de 1ère espèce

Ag/AgCl $_{(s)}$/$NiCl_2$ une électrode de 2ème espèce.

2- Calculer le potentiel pris par chaque électrode, en déduire leur polarité.

$E°(Ni^{2+}/Ni) = -0,25$ V ; $E°(Ag^{+}/Ag) = 0,80$ V ; $K_s(AgCl) = 10^{-10}$

$$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e^- \qquad (NiCl_2 \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2Cl^-)$$

$$E_1 = E^0_1 + 0,03 \log a(Ni^{2+}) = -0,25 + 0,03 \log 0,1 = \mathbf{-0,28\ V}$$

$$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + 1e^-$$

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl$$

$$\mathbf{Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + 1e^-}$$

$$E_2 = E^0_{AgCl} + 0,06 \log \frac{1}{a(Cl^-)}.$$

Or $E^0_{AgCl} = E^0_{Ag+/Ag} + 0,06 \log K_s = 0,2$ soit $E_2 = 0,2 + 0,06 \log \frac{1}{2 \times 0,1} = \mathbf{0,24\ V}$

donc $E_2 > E_1$

Au niveau de la cathode, il y aura l'électrode de 2ème espèce Ag/AgCl $_{(s)}$/$NiCl_2$ et au niveau de l'anode, l'électrode de 1ère espèce Ni/$NiCl_2$.

3- Ecrire les réactions aux électrodes.

Pôle + : Réduction : $AgCl + 1e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$

Pôle – : Oxydation : $Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e^-$

4- Calculer la force électromotrice (f.e.m) : $\Delta E = \mathbf{E_{(+)} - E_{(-)}} = 0,24 - (-0,28) = \mathbf{0,52\ V}$

EXERCICE 16

La pile (-) Ag, $AgCl_s$/HCl 0,01M/ Hg_2Cl_{2s}, Hg (+) a une f.e.m de 45 mV à 25°C. L'intensité traversant la résistance est égale à 1 µA.

1- Quelle est la quantité de chaleur dégagée en une heure dans la résistance extérieure ?

Dans le circuit extérieur, la quantité de chaleur dégagée correspond à l'échauffement du fil (Effet Joule).

Formule de Joule : $Q_{ext} = RI^2t$

R = résistance ; I = Intensité du courant et t = Temps de l'électrolyse.

Or RI = f.e.m. = $E_c - E_a$

$\Leftrightarrow Q_{ext} = (E_c - E_a) \times I \times t$

$= 45 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-6} \times 3600 =$ **$1{,}62 \times 10^{-4}$ J = 38,8 µcal** (1 cal = 4,18 J)

2- Quelle est la quantité de chaleur dégagée en une heure dans la pile ?

$$Ag + \frac{1}{2}Hg_2Cl_2 \rightarrow AgCl + Hg \qquad \Delta H = -1274 \text{ cal/mole}$$

Dans la pile, la quantité de chaleur correspond à celle dégagée par la réaction chimique globale.

A l'anode, Pôle – : Oxydation : $Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + 1e^-$

A la cathode, Pôle + : Réduction : $\frac{1}{2}Hg_2Cl_2 + 1e^- \rightleftharpoons Hg + Cl^-$

D'où la réaction globale (Somme des deux réactions électrochimiques):

$$Ag + \frac{1}{2}Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons AgCl + Hg$$

Sachant qu'une mole de Ag ($+\frac{1}{2}Hg_2Cl_2$) dégage 1274 cal, *combien de moles d'Argent ont-elles réagi ?*

D'après Faraday, la quantité d'électricité débitée $Q_{élect} = It$

Par ailleurs, elle est égale aussi à $Q_{élect} = N \times Ne^-$

où e^- = charge élémentaire

N = nombre d'Avogadro et Ne^- = le nombre de mole d'électrons échangés.

Ainsi $Q_{élect} = It = N \times Ne^-$. Or $Ne^- = F$

$$N = \frac{It}{F} \Leftrightarrow N = \frac{1 \times 10^{-6} \times 3600}{96\ 500} = 3{,}73 \times 10^{-8}$$

1 mole dégage 1274 cal

Donc la pile dégage $3{,}73 \times 10^{-8} \times 1274 = 4{,}75 \times 10^{-5}$ cal = **47,5 µcal**

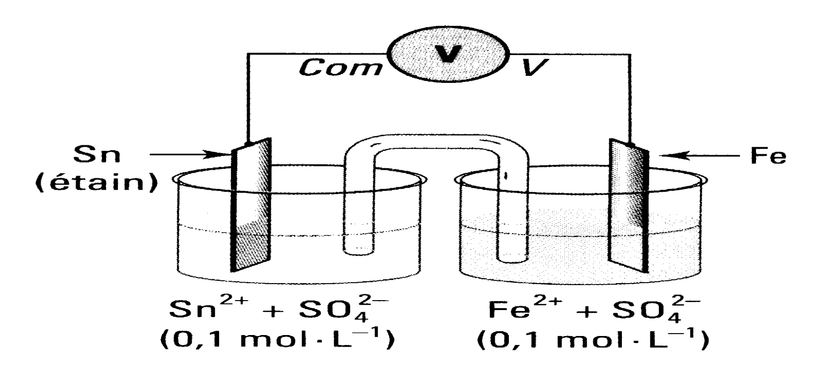
Dans une pile traditionnelle, les échanges de chaleur sont très faibles.

EXERCICE 17

On réalise la pile suivante :

$Sn/SnSO_4\,[10^{-1}\,M]\;//\;Fe^{3+}\,[10^{-1}M]\;/\;Fe^{2+}\,[10^{-1}M]\;/\;Pt.$

1- Faire le schéma de cette pile en indiquant la polarité des électrodes et le sens du courant.
$E°(Sn^{2+}/Sn) = -\,0,14\ V$; $E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77\ V.$



Les couples présents sont : Sn^{2+}/Sn et Fe^{3+}/Fe^{2+}

$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2e^-$

$$E_{1eq} = E^0_1 + 0,03\log a_{(Sn2+)} = -\,0,14 + 0,03\log 10^{-1} = \mathbf{-\,0,17\ V}$$

$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 1e^-$

$$E_{2eq} = E^0_2 + 0,06\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \mathbf{0,77\ V}$$

$E_{2eq} > E_{1eq}$ donc :

Au sein de la cathode, au niveau de l'électrode **+** : Pt, Fe^{3+}/Fe^{2+}.

Au sein de l'anode, au niveau de l'électrode **-** : Sn/SnO_4.

2- Ecrire la réaction globale lorsque la pile débite et calculer la f.e.m.

Lorsque la pile débite, l'équilibre est rompu, d'où :

Cathode : $2 \times (Fe^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+})$

Anode : $Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2e-$

Réaction globale : $2Fe^{3+} + Sn \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{2+}$

$$E_c - E_a = 0,77 - (-\,0,17) = \mathbf{0,94\ V}$$

EXERCICE 18

Soit la pile : Cl_{2g}/HCl [10^{-1} M] // K_2SO_4 [10^{-1} M] / $HgSO_{4s}$, Hg.

1- Indiquer les types d'électrodes utilisées et faire le schéma de la pile.

Cl_{2g}/HCl est de 1ère espèce et $Hg/HgSO_{4s}/K_2SO_4$ une électrode de 2ème espèce.

2- Calculer les potentiels des différentes électrodes. En déduire leur polarité.

$E°(Hg^{2+}/Hg) = 0,85$ V ; $E°(Cl_2/Cl^-) = 1,36$ V; $K_s(Hg_2SO_4) = 6,5 \times 10^{-7}$

$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$ $\quad$ $\mathbf{E_{1eq}} = E^0_1 + 0,03 \log\frac{P_{Cl2}}{[Cl^-]^2} = 1,36 + 0,03 \log\frac{1}{0,1^2} = \mathbf{1,42\ V}$

$Hg \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2e^-$

$Hg^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons HgSO_4$ $\quad$ $\mathbf{E_{2eq}} = \mathbf{E^0}_{HgSO4/Hg} + 0,03 \log \frac{1}{[SO_4^{2-}]}$.

$$\mathbf{Hg + SO_4^{2-} \rightleftharpoons HgSO_4 + 2e^-}$$

$\mathbf{E^0}_{HgSO4/Hg} = 0,85 + 0,03\log K_s$

$\mathbf{E_{2eq}} = 0,85 + 0,03\log(6,5 \times 10^{-7}) + 0,03\log\frac{1}{0,1} = \mathbf{0,69\ V}$, donc $E_{1eq} > E_{2eq}$

Au sein de la cathode, au niveau de l'électrode + : Pt, Cl_2/Cl^-.
Au sein de l'anode, au niveau de l'électrode - : $Hg/HgSO_{4s}/K_2SO_4$.

3- Ecrire les réactions aux électrodes et la réaction globale lorsque la pile débite.

Cathode : $Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$
Anode : $Hg + SO_4^{2-} \rightleftharpoons HgSO_4 + 2e^-$
Réaction globale : $Cl_2 + Hg + SO_4^{2-} \rightleftharpoons 2Cl^- + HgSO_4$

4- Calculer sa f.e.m : $E_c - E_a = 1,42 - 0,69 = 0,73$ V

5- Déterminer la condition pour que la pile cesse de fonctionner.

Théoriquement, la pile cesse de fonctionner quand la f.e.m. s'annule, c'est-à-dire $E_{1eq} = E_{2eq}$ (Consommation des ions SO_4^{2-} et production des ions Cl^-).

$E^0_1 + 0,03\log \frac{P_{Cl2}}{[Cl^-]^2} = E^0_{Hg2+/Hg} + 0,03 \log K_s + 0,03\log \frac{1}{[SO_4^{2-}]}$

$1,36 + 0,03\log \frac{P_{Cl2}}{[Cl^-]^2} = 0,85 + 0,03 \log(6,5 \times 10^{-7}) + 0,03\log \frac{1}{[SO_4^{2-}]}$

$1,36 + 0,03 \log \frac{P_{Cl2}}{[Cl^-]^2} = 0,66 + 0,03 \log \frac{1}{[SO_4^{2-}]}$

Si $P_{Cl2} = 1$ atm, alors $0,03 \log \frac{[SO_4^{2-}]}{[Cl^-]^2} = -0,7$ soit $\frac{[SO_4^{2-}]}{[Cl^-]^2} = 4,67 \times 10^{-24}$

6- Comment doit-on procéder pour inverser le sens des réactions aux électrodes ?

Pour inverser le sens des réactions, il faudra procéder par électrolyse, c'est-à-dire installer un générateur entre les deux électrodes et appliquer une différence de potentiel (d.d.p.) supérieure à la force électromotrice (f.e.m.).

Ici ddp > 0,73 V. Ainsi :

- Oxydation : $2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e^-$
- Réduction : $HgSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Hg + SO_4^{2-}$

EXERCICE 19

Soit les piles : Pt, Cl_2 (1 atm) / HCl 0,01 M / $AgCl_s$, Ag (1)

Ag, $AgCl_s$ / KCl 0,1 M // K_2SO_4 0,1 M / $HgSO_4$, Hg (2)

1- Indiquer les types d'électrodes utilisées.

Pile (1) : Pt, Cl_{2g}/HCl est de 1ère espèce et Ag/$AgCl_s$/HCl de 2ème espèce.

Pile (2) : Ag/$AgCl_s$/KCl de 2ème espèce de même que Hg/$HgSO_{4s}$/K_2SO_4.

2- Calculer les potentiels des différentes électrodes. En déduire la polarité des 2 piles.

Pile (1) : $Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$ $E_{1eq} = E^0{}_1 + 0{,}03 \log \frac{P_{Cl2}}{[Cl^-]^2} =$ **1,48 V**

$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ $E_{2eq} = E^0{}_{Ag+/Ag} + 0{,}06\log K_s + 0{,}06\log\frac{1}{[Cl^-]}$.

$= 0{,}80 + 0{,}06\log 10^{-10} + 0{,}06\log\frac{1}{0{,}01} =$ **0,32 V**

$E_{1eq} > E_{2eq}$: Au sein de la cathode, au niveau de l'électrode **+** : Pt, Cl_2/Cl^-.

Au sein de l'anode, au niveau de l'électrode **-** : Ag/$AgCl_s$/HCl.

Pile (2) : $AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ $E'_1 = 0{,}80 + 0{,}06\log 10^{-10} + 0{,}06\log\frac{1}{0{,}1} =$ **0,26 V**

$HgSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Hg + SO_4^{2-}$ $E'_{2eq} = 0{,}85 + 0{,}03\log 10^{-7} + 0{,}03\log\frac{1}{0{,}1} =$ **0,67 V**

$E'_{2eq} > E'_{1eq}$: Au niveau de l'électrode **+** : Hg/$HgSO_{4s}$/K_2SO_4.

Au niveau de l'électrode **-** : Ag/$AgCl_s$/KCl.

3- Ecrire les réactions aux électrodes et les réactions globales lorsque les piles débitent.

Pile (1) :

Cathode : $Cl_2 + 2e- \rightleftharpoons 2Cl^-$

Anode : 2 x ($Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + e^-$)

Pile (2) :

$HgSO_4 + 2e- \rightleftharpoons Hg + SO_4^{2-}$

2 x ($Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + e^-$)

Réaction globale :

$Cl_2 + 2Ag \rightleftharpoons 2AgCl$ **$HgSO_4 + 2Ag + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg + SO_4^2 + 2AgCl$**

4- Calculer leur f.e.m.

Pile (1) : $E_c - E_a = 1{,}48 - 0{,}32 = 1{,}16$ V

Pile (2) : $E_c - E_a = 0{,}67 - 0{,}26 = 0{,}41$ V

5- Calculer la concentration des ions sulfates lorsque la pile (2) cesse de fonctionner sachant que les ions chlorures auront une concentration de 0,08 mole//l.

$$E'_{2eq} - E'_{1eq} = 0$$

$$0{,}85 + 0{,}03\log 10^{-7} + 0{,}03\log\frac{1}{[SO_4^{2-}]} - 0{,}80 + 0{,}06\log 10^{-10} + 0{,}06\log\frac{1}{0{,}08} = 0$$

$$0{,}85 + 0{,}03\log 10^{-7} + 0{,}03\log\frac{1}{[SO_4^{2-}]} - 0{,}27 = 0 \Leftrightarrow 0{,}03\log\frac{1}{[SO_4^{2-}]} = -0{,}37$$

$$[SO_4^{2-}] = 2{,}14 \times 10^{12} \text{ mole/l}$$

6- Comment peut-on monter une batterie à partir des deux piles ?

Une batterie est un ensemble de piles montées en série et

$$(f.e.m.)_T = \sum_{i=1} (f.e.m.)_i = 1{,}57 \text{ V}$$

7- Comment doit-on procéder pour inverser le sens des réactions aux électrodes ?

Pour inverser l'ordre des réactions, il faudra réaliser une électrolyse en plaçant un générateur entre les électrodes dont la différence de potentiel (d.d.p.) est supérieure à la force électromotrice (f.e.m.).

Pour la pile (1) ddp > 1,10 V et pour la pile (2) ddp > 0,41 V.

EXERCICE 20

Une pile à combustible est une pile dans laquelle la fabrication de l'électricité se fait grâce à l'oxydation d'un combustible réducteur couplée à la réduction d'un autre combustible oxydant.

Pour une Pile à combustible : dihydrogène-dioxygène

1- Ecrire les deux demi-équations redox des réactions se produisant aux électrodes et en déduire la réaction globale.

Demi-équations redox : $O_2 + 4e^- + 4H^+ \longrightarrow 2H_2O$

$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$

Réaction globale : $O_2 + 2H_2 \longrightarrow 2H_2O$

2- **Préciser pour chacune des électrodes s'il s'agit de l'anode ou de la** cathode, et indiquer la polarité de chacune d'elle.

$E°(O_2/H_2O)$ = 1,23 V à pH = 0 et $E°(H^+/H_2)$ = 0 V à pH = 0, par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

Anode (-) : Oxydation de H_2 Cathode (+) : Réduction de O_2

3- En considérant les pressions partielles de O_2 et H_2 de 0,1 atm chacune en début de fonctionnement, déterminer la différence de potentiel initiale de la pile.

- $E_{(+)} = E°(O_2/H_2O) + \frac{0,06}{4} \log p_{(O2)} \times [H^+]^4$
- $E_{(-)} = E°(H^+/H_2) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^2}{p_{(H2)}}$
- $\Delta E = E_{(+)} - E_{(-)} = 1,23 - 0 + \frac{0,06}{4} \log p_{(O2)} \times p(H_2)^2$

$= 1,23 - 0 + \frac{0,06}{4} \log 0,1 \times 0,1^2$ soit $\Delta E = 1,19$ V

4- On génère un courant de 1 A pendant 1 minute. Calculer le nombre de moles d'O_2 et H_2 consommé.

D'après Faraday, la quantité de charge mis en jeu est : Q = It = 1 x 60 = 60 C

Le nombre de moles de charge correspondant est : $n(e^-) = \frac{Q}{F} = \frac{60}{96\,500} \approx 6,22 \times 10^{-4}$ mole

$n(O_2) = \frac{n(e^-)}{4} = \frac{6,22 \times 10^{-4}}{4} \approx 1,55 \times 10^{-4}$ mole

$n(H_2) = \frac{n(e^-)}{2} = \frac{6,22 \times 10^{-4}}{2} \approx 3,11 \times 10^{-4}$ mole

5- On génère un courant de 5 mA avec une pile contenant 10 cm^3 de H_2 à 1 atm et 30 cm^3 d'air à 1,013 atm. Pendant combien de temps peut-on utiliser cette pile dans ces conditions ?

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{Q}{5 \times 10^{-3}}$$

$n(e^-) = 2 \times n(H_2) = 2 \times \frac{P(H_2) \times V(H_2)}{R \times T} = 2 \times \frac{1 \times 10^5 \times 10 \times 10^{-6}}{8,314 \times 298} \approx \mathbf{8,07 \times 10^{-4}}$ **mole**

Or $Q = n(e^-) \times F = 8,07 \times 10^{-4} \times 96\,500 =$ **77,9 C**

D'où : $t = \frac{77,9}{5 \times 10^{-3}} \approx 15\,600$ s = **4 h 20 min**

Tableau de conductivités molaires ioniques ($\Omega^{-1}.cm^2.mole\ d'eq^{-1}$) à 298 K

Cation	Λ°	Anion	Λ°
H^+	350,00	OH^-	198,40
K^+	73,54	Cl^-	76,39
Na^+	50,12	Br^-	78,18
Li^+	38,70	I^-	76,88
Ba^{2+}	127,20	NO_3^-	71,50
Ca^{2+}	119,10	HCO_3^-	44,50
Pb^{2+}	139,00	CH_3COO^-	40,90
Cu^{2+}	107,20	$C_6H_5COO^-$	32,40
Mg^{2+}	106,20	SO_4^{2-}	160,00
Ag^+	61,90	PO_4^{3-}	160,00
NH_4^+	73,40	F^-	55,40
Al^{3+}	189,00	HPO_4^{2-}	114,00

Tableau de conductivités molaires de composés ioniques (Ω^{-1}.cm^2.mole d'eq $^{-1}$) à 298 K

Composé		Composé	
HCl	426,20	**$AgNO_3$**	133,40
KCl	149,90	**$CuSO_4$**	267,20
NaCl	126,50	**$KClO_4$**	140,00
LiCl	115,00	**$NaIO_4$**	117,50
NH_4Cl	149,70	**$AgClO_4$**	126,60
KI	150,40	**$NaBrO_4$**	105,40
NaI	126,90	**$KBrO_3$**	129,30
NaOH	247,80	**$NaCH_3CO_2$**	91,00



Tableau des potentiels standard d'électrode à 298 K

Les couples sont classés par ordre alphabétique du symbole de l'élément réduit

	Couple	Demi-réaction de réduction	Potentiel (volts)
1	Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1,66
2	Ag^+/Ag	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	0,80
3	Br_2/Br^-	$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1,08
4	BrO_3^-/Br_2	$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons Br_2 + 6H_2O$	1,50
5	Cl_2/Cl^-	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,36
6	ClO_3^-/Cl_2	$2ClO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons Cl_2 + 6H_2O$	1,47
7	Cr^{3+}/Cr	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	-0,74
8	$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
9	Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Co$	-0,29
10	Cu^+/Cu	$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$	0,52
11	Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0,34
12	F_2/F^-	$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	2,87
13	Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,44
14	Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,77
15	H^+/H_2	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0,00
16	H_2/H^-	$H_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2H^-$	-2,25
17	I_2/I^-	$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0,62
18	Li^+/Li	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3,03
19	MnO_4^-/MnO_4^{2-}	$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0,57
20	MnO_4^-/MnO_2	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_{2(s)} + 2H_2O$	1,68
		$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_{2(s)} + 4OH^-$	0,59
21	MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
22	Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0,25
23	NiO_3^-/NO	$NiO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO_{(g)} + 2H_2O$	0,96
24	O_2/H_2O_2	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0,69
25	O_2/H_2O	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,23
26	O_2/OH^-	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	0,40
27	H_2O_2/H_2O	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,77
28	K^+/K	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2,93
29	Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0,13
30	$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_3^{2-}$	0,09
31	Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0,14
32	Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0,76